

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 87105015.9

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 01 B 25/12**

⑱ Anmeldetag: 04.04.87

③① Priorität: 25.04.86 DE 3614041

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.10.87 Patentblatt 87/44

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Kowalski, Werner**  
An Ginsterberg 7  
D-5354 Weilerswist(DE)

⑦② Erfinder: **Dahmen, Theo**  
Von-Westerburg-Strasse 24  
D-5040 Brühl(DE)

⑦② Erfinder: **Haas, Hans, Dr.**  
Bünnagel Ring 17  
D-5357 Swisttal(DE)

⑦② Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**  
Ehrenstrasse 16  
D-5042 Erftstadt(DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Phosphorpentoxid mit verminderter Reaktivität.**

⑤⑦ Zur Herstellung von hexagonalem Phosphorpentoxid mit verminderter Reaktivität passiert der in einer Verbrennungszone aus flüssigem gelbem Phosphor und trockenen sauerstoffhaltigen Gasen (Gemisch aus Luft und reinem Sauerstoff) erhaltene phosphorpentoxidhaltige Gasstrom zunächst eine durch ein Fluidat indirekt gekühlte Zwischenzone. Danach tritt der Gasstrom in ein wassergekühltes Tauchrohr ein, welches von einer Kondensationszone umgeben ist. Der Gasstrom weist im Tauchrohr eine mittlere Temperatur von 450 bis 600°C auf, während seine Verweilzeit darin 2 bis 5 Sekunden beträgt.

**EP 0 242 678 A2**

Verfahren zur Herstellung von Phosphorpentoxid  
mit verminderter Reaktivität

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hexagonalem Phosphorpentoxid mit verminderter Reaktivität durch Abscheidung aus einem in einer Verbrennungszone aus flüssigem gelbem Phosphor und trockenen sauerstoffhaltigen Gasen erhaltenen phosphorpentoxidhaltigen Gasstrom in einer der Verbrennungszone nachgeschalteten, mit einem wassergekühlten Tauchrohr versehenen Kondensationszone.

- 15 Phosphorpentoxid existiert in drei kristallinen Modifikationen, von denen die beiden orthorhombischen Modifikationen (sog. O- bzw. O'-Formen) reaktionsträge sind, während die hexagonale Modifikation (sog. H-Form) sich mit Wasser stürmisch umsetzt.

- 20 Für die Umsetzung von Phosphorpentoxid mit Alkoholen zu Phosphorsäureestern empfiehlt es sich, ein  $P_4O_{10}$  mit geringerer Aktivität zu verwenden, um von Braunfärbung des Esters begleitete Nebenreaktionen infolge zu starker Wärmeentwicklung bei der Umsetzung zu vermeiden, während bei  
25 der Verwendung des Phosphorpentoxids bei organischen Kondensationsreaktionen ein  $P_4O_{10}$  mit hoher Reaktivität erwünscht ist. Es ist daher erforderlich, für die verschiedenen Einsatzgebiete Phosphorpentoxid mit unterschiedlicher Reaktivität zu verwenden.

30

Aus der US-PS 3 077 382 ist ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorpentoxid mit einer Reaktivität, welche zwischen der Reaktivität der reaktionsträgen orthorhombischen Form und der handelsüblichen  $P_4O_{10}$ -Sorten in der H-Form liegt,  
35 bekannt. Nach diesem Verfahren wird der heiße phosphor-

pentoxidhaltige Gasstrom durch ein Fließbett aus monomeren  $P_4O_{10}$ -Teilchen geleitet, welche auf Temperaturen zwischen 90 und 365°C gehalten werden, wobei das Phosphorpentoxid aus dem Gasstrom kondensiert.

5

Nach einem älteren Vorschlag (deutsche Patentanmeldung P 35 02 705.3) läßt sich die Reaktivität von hexagonalem Phosphorpentoxid dadurch vermindern, daß man das Phosphor-  
10 pentoxid im beheizten Drehrohr, Muldenknetter oder Trogwärmetauscher mit Transport- und Mischschnecke bei Temperaturen zwischen 200 und 390°C tempert.

15

Nachteilig ist bei diesen Verfahren zur nachträglichen Behandlung des Phosphorpentoxids, daß sie einen beträchtlichen apparativen Aufwand erfordern und einen hohen Energiebedarf haben.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorpentoxid anzugeben, bei  
20 welchem aus einem in einer Verbrennungszone aus gelbem Phosphor und sauerstoffhaltigen Gasen erhaltenen phosphor-  
pentoxidhaltigen Gasstrom in einer nachgeschalteten, mit Tauchrohr versehenen Kondensationszone mit geringem apparativem und energetischem Aufwand ein Phosphorpentoxid  
25 mit einstellbarer Reaktivität abgeschieden wird. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die sauerstoffhaltigen Gase aus einem Gemisch aus Luft und reinem Sauerstoff bestehen; daß der aus der Verbrennungszone abströmende phosphorpentoxidhaltige Gasstrom vor seinem Eintritt in  
30 die Kondensationszone eine durch ein Fluidat indirekt gekühlte Zwischenzone passiert; daß der Gasstrom im Tauchrohr eine mittlere Temperatur von 450 bis 600°C aufweist; und daß die Verweilzeit des Gasstromes im Tauchrohr 2 bis 5 Sekunden beträgt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- 5 a) die sauerstoffhaltigen Gase ein Volumenverhältnis von Luft zu reinem Sauerstoff von (0,7 bis 7) : 1 aufweisen;
- 10 b) die Zwischenzone durch strömendes Wasser indirekt gekühlt wird;
- c) das Wasser Temperaturen von 10 bis 30°C, vorzugsweise von 18 bis 25°C, aufweist;
- 15 d) die Zwischenzone in mehrere Abschnitte unterteilt ist;
- e) der Gasstrom im Tauchrohr eine mittlere Temperatur von 470 bis 550°C aufweist;
- 20 f) die Verweilzeit des Gasstromes im Tauchrohr durch Verkleinern des Volumenverhältnisses von Luft zu reinem Sauerstoff bei den zur Verbrennung des gelben Phosphors verwendeten sauerstoffhaltigen Gasen vergrößert wird, und umgekehrt.

25 Während sehr rasch an gekühlten Flächen auf etwa 350°C abgekühltes phosphorpentoxidhaltiges Gas ein lockeres, wenig fließfähiges hexagonales  $P_4O_{10}$  mit hoher Reaktivität liefert, führt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Ab-

30 scheidung aus einem Gasstrom mit Temperaturen von 450 bis 600°C zu einem hexagonalem  $P_4O_{10}$  mit deutlich niedrigerer Reaktivität.

Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung ist

35 eine in Anlehnung an die aus der US-PS 4 219 533 bekannte Vorrichtung gestaltete Anlage geeignet, welche in der bei-

gefügten Zeichnung schematisch dargestellt ist.

In eine Brennkammer 1 ragt eine Sprühdüse 2 hinein, welche mit Zuführungsleitungen (3, 4, 5) für Luft, flüssigen gelben Phosphor und Sauerstoff verbunden ist. Die Brennkammer 1 steht mit ihrem der Sprühdüse 2 gegenüberliegenden Ende über ein mehrteiliges Abgasrohr 6 mit einem Tauchrohr 7 in Verbindung, wobei das Tauchrohr 7 nahe seinem oberen Ende eine Temperaturmeßeinrichtung T aufweist. Das Tauchrohr 7 ist mit radialem Abstand von einer wassergekühlten Kondensationskammer 8 umgeben, welche an ihrem unteren Ende einen mit einem Zellenrad 10 verschließbaren Entnahmestutzen 11 aufweist.

Von einer Kühlwasser-Vorlaufleitung 12 gehen mehrere, in die Doppelmäntel der Brennkammer 1 und der Teile des Abgasrohres 6 einmündende sowie mit der Kühlschlange des Tauchrohres 7 verbundene Zweigleitungen ab, in welchen sich Durchflußmengenmesser 9 befinden. Weiterhin gehen von den Doppelmänteln der Brennkammer 1 und der Teile des Abgasrohres 6 sowie von der Kühlschlange des Tauchrohres 7 Zweigleitungen ab, welche in eine Kühlwasser-Rücklaufleitung 13 einmünden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist das Volumen des phosphorpentoxidhaltigen Gases eine wichtige Einflußgröße. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, kann die Verbrennung des flüssigen gelben Phosphors mit reinem Sauerstoff, mit Luft oder mit einem Gemisch beider Komponenten erfolgen. Je mehr Luft man zusätzlich zu der zur Verbrennung des gelben Phosphors erforderlichen Sauerstoffmenge in die Verbrennungszone einbringt, um so größer ist das Volumen des phosphorpentoxidhaltigen Gases und damit die Verweilzeit dieses Gases im Tauchrohr um so geringer, so daß nur ein kleiner Anteil des  $P_4O_{10}$  aus dem Gas im Tauchrohr und der größere Anteil in der Kondensationszone abgeschieden wird.

Deshalb weist in diesem Fall das aus dem Entnahmestutzen der Kondensationskammer entnehmbare  $P_4O_{10}$  insgesamt eine höhere Aktivität auf. Die Gasmenge ist daher so zu bemessen, daß die Verweilzeit im Tauchrohr 2 Sekunden nicht unterschreitet. Andererseits muß sichergestellt sein, daß sich bei geringem Volumen des phosphorpentoxidhaltigen Gases nicht zuviel Material im Tauchrohr absetzt, welches seine Kühlfläche mit einer isolierenden Schicht belegt. Diese isolierende Schicht verursacht eine ungenügende Abkühlung des phosphorpentoxidhaltigen Gasstromes mit der Folge der gleichzeitigen Abscheidung von  $P_4O_{10}$  in seiner orthorhombischen Modifikation, wodurch das aus dem Entnahmestutzen der Kondensationskammer entnehmbare  $P_4O_{10}$  insgesamt eine zu geringe Reaktivität aufweist. Die Gasmenge ist deshalb so zu bemessen, daß die Verweilzeit im Tauchrohr 5 Sekunden nicht überschreitet.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung läßt sich durch die Intensität der Kühlung in der Zwischenzone, d. h. durch die Einstellung der Kühlwassermenge, welche das mehrteilige Abgasrohr durchströmt und durch das Volumen des phosphorpentoxidhaltigen Gasstromes, d. h. durch die Einstellung der Zusatzluft an der Sprühdüse, ein  $P_4O_{10}$  mit gewünschter physikalischer Struktur und damit einhergehend gewünschter chemischer Reaktivität erhalten.

In den folgenden Beispielen, welche der näheren Erläuterung der Erfindung dienen sollen, wird mit dem jeweils erhaltenen  $P_4O_{10}$  zur Bestimmung seiner Reaktivität ein Test durchgeführt, der in Anlehnung an die in der US-PS 3 077 382 (vergl. Spalte 6, Zeilen 33 bis 47) beschriebene Prüfmethode ausgearbeitet wurde:

150 ml mit Phosphorpentoxid getrocknetes Kerosin (Aromatenanteil kleiner als 1 %) wird mit einer Temperatur von 22 bis 24°C in ein 500-ml-Dewargefäß eingefüllt und 20 g des zu testenden Phos-

phorpentoxids hinzugefügt. Die Mischung wird  
30 s mit einem Kreuzblattrührer bei 600 Upm  
gerührt und anschließend unter weiterem Rühren  
100 ml 2-Ethylhexanol mit einer Temperatur von  
22 bis 24°C zugesetzt.

Die in der Suspension mit einem Fühler gemessene Temperatur wird auf einen x, y-Schreiber übertragen und gegen die Zeit aufgezeichnet.

Die Zeit t, welche zwischen dem Anstieg von 5 auf 30°C liegt, wird graphisch ermittelt und daraus der Reaktivitätskoeffizient

$$R = \frac{25}{t} \quad \left[ ^\circ\text{C/s} \right]$$

errechnet.

#### Beispiel 1 (Nach dem Stand der Technik)

Es wurde eine Anlage gemäß der Zeichnung benutzt, jedoch wurden die Doppelmäntel des dreiteiligen Abgasrohres nicht mit Kühlwasser beaufschlagt.

In der im wesentlichen zylindrischen Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l ( $\approx$  170 kg) flüssiger gelber Phosphor mit 680 m<sup>3</sup> trockener Luft von 5 bar verbrannt. Das phosphor-  
pentoxidhaltige Gas trat mit einer Temperatur von 900°C in das Tauchrohr 7 ein. Beim Austritt aus dem Tauchrohr wies das Gas eine Temperatur von ca. 680°C auf. In der Kondensationskammer 8 wurde das Gas schlagartig abgekühlt. An den Wänden der Kondensationskammer 8 setzte sich hexagonales P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ab. Das aus dem Entnahmestutzen 11 abgezogene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> wies eine Reaktivität von 5,6°C/s und hexagonale Struktur auf.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde die in Beispiel 1 benutzte Anlage verwendet, je-

doch wurden durch die drei Doppelmäntel des dreiteiligen Abgasrohres 6 stündlich 33 m<sup>3</sup> Kühlwasser von 23°C geleitet.

In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gelber Phosphor mit 1200 Nm<sup>3</sup> trockener Luft verbrannt.  
5 Bei der Verbrennung des gelben Phosphors gemäß der Gleichung



10 wurden 153 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff verbraucht, so daß das gebildete P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in einer Gasmenge von 1200 - 153 = 1047 Nm<sup>3</sup> enthalten war.

Das Tauchrohr 7 wies bei einer Länge von 5000 mm einen Durchmesser von 500 mm auf; sein Querschnitt beträgt mit-  
15 hin 0,196 m<sup>2</sup> und sein Volumen 0,98 m<sup>3</sup>.

Die Temperatur des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases betrug im oberen Bereich des Tauchrohres 7 (an der Meßstelle T) 600°C, während seine Temperatur am Ausgang des Tauchrohres 400°C betrug; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug  
20 etwa 500°C.

Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von 1047 Nm<sup>3</sup>/h einem Volumen von etwa 2960 Betriebs-m<sup>3</sup>/h oder 0,82 Bm<sup>3</sup>/s.

Die mittlere Verweilzeit des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases  
25 im Tauchrohr betrug damit 0,98 : 0,82 = 1,2 Sekunden.

Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> hatte hexagonale Struktur und wies eine Reaktivität von 5,8°C/s auf.

### 30 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde die in den Beispielen 1 und 2 benutzte Anlage verwendet; jedoch wurden durch jeden der Doppelmäntel des dreiteiligen Abgasrohres 6 9 m<sup>3</sup>, also insgesamt 27 m<sup>3</sup>  
35 Kühlwasser von 23°C geleitet.

In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gel-



ber Phosphor mit einer aus 1000 Nm<sup>3</sup> Luft und 100 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff bestehenden trockenen Gasmischung verbrannt. Das dabei gebildete P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> war in einer Gasmenge von 1100 - 153 = 947 Nm<sup>3</sup> enthalten.

- 5 Die Temperatur des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases betrug im Tauchrohr 7 an der Meßstelle T 586°C und am Ausgang des Tauchrohres 397°C; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug etwa 492°C.

Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von 947 Nm<sup>3</sup>/h einem Volumen von etwa 2650 Bm<sup>3</sup>/h oder 0,73 Bm<sup>3</sup>/s.

10 Die mittlere Verweilzeit des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases im Tauchrohr betrug damit 0,98 : 0,73 = 1,3 Sekunden.

Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> hatte hexagonale Struktur und wies eine Reaktivität von  
15 4,7°C/s auf.

#### Beispiel 4 (gemäß der Erfindung)

Es wurde die entsprechend dem Beispiel 3 mit Kühlwasser  
20 beaufschlagte Anlage verwendet.

In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gelber Phosphor mit einer aus 650 Nm<sup>3</sup> Luft und 100 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff bestehenden trockenen Gasmischung verbrannt.

Das dabei gebildete P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> war in einer Gasmenge von 750 -  
25 153 = 597 Nm<sup>3</sup> enthalten.

Die Temperatur des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases betrug im Tauchrohr 7 an der Meßstelle T 580°C und am Ausgang des Tauchrohres 396°C; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug etwa 488°C.

30 Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von 597 Nm<sup>3</sup>/h einem Volumen von etwa 1670 Bm<sup>3</sup>/h oder 0,46 Bm<sup>3</sup>/s.

Die mittlere Verweilzeit des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases im Tauchrohr betrug damit 0,98 : 0,46 = 2,13 Sekunden.

Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>  
35 hatte hexagonale Struktur und wies eine Reaktivität von 3,4°C/s auf.

## Beispiel 5 (gemäß der Erfindung)

Es wurde die in den Beispielen 1 und 2 benutzte Anlage verwendet; jedoch wurden durch jeden der Doppelmäntel des dreiteiligen Abgasrohres 6 8 m<sup>3</sup>, also insgesamt 24 m<sup>3</sup> Kühlwasser von 23°C geleitet.

In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gelber Phosphor mit einer aus 350 Nm<sup>3</sup> Luft und 200 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff bestehenden trockenen Gasmischung verbrannt.

Das dabei gebildete P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> war in einer Gasmenge von 550 - 153 = 397 Nm<sup>3</sup> enthalten.

Die Temperatur des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases betrug im Tauchrohr 7 an der Meßstelle T 610°C und am Ausgang des Tauchrohres 399°C; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug etwa 505°C.

Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von 397 Nm<sup>3</sup>/h einem Volumen von etwa 1140 Bm<sup>3</sup>/h oder 0,32 Bm<sup>3</sup>/s.

Die mittlere Verweilzeit des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases im Tauchrohr betrug damit 0,98 : 0,32 = 3,06 Sekunden.

Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> hatte hexagonale Struktur und wies eine Reaktivität von 1,9°C/s auf.

## Beispiel 6 (gemäß der Erfindung)

Es wurde die entsprechend Beispiel 5 mit Kühlwasser beaufschlagte Anlage verwendet.

In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gelber Phosphor mit einer aus 200 Nm<sup>3</sup> Luft und 250 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff bestehenden trockenen Gasmischung verbrannt. Das dabei gebildete P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> war in einer Gasmenge von 450 - 153 = 297 Nm<sup>3</sup> enthalten.

Die Temperatur des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases betrug im Tauchrohr 7 an der Meßstelle T 560°C und am Ausgang des Tauchrohres 384°C; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug etwa 472°C.

Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von 297 Nm<sup>3</sup>/h einem Volumen von etwa 820 Bm<sup>3</sup>/h oder 0,23 Bm<sup>3</sup>/s.

Die mittlere Verweilzeit des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases im Tauchrohr betrug damit 0,98 : 0,23 = 4,3 Sekunden.

- 5 Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> wies eine Reaktivität von 1,6°C/s auf.

#### Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

- 10 Es wurde die in den Beispielen 1 und 2 benutzte Anlage verwendet; jedoch wurden durch jeden der Doppelmäntel des dreiteiligen Abgasrohres 6 4,5 m<sup>3</sup>, also insgesamt 13,5 m<sup>3</sup> Kühlwasser von 23°C geleitet.

- 15 In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gelber Phosphor mit einer aus 350 Nm<sup>3</sup> Luft und 200 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff bestehenden trockenen Gasmischung verbrannt. Das dabei gebildete P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> war in einer Gasmenge von 550 - 153 = 397 Nm<sup>3</sup> enthalten.

- 20 Die Temperatur des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases betrug im Tauchrohr 7 an der Meßstelle T 805°C und am Ausgang des Tauchrohres 560°C; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug etwa 682°C.

Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von 397 Nm<sup>3</sup>/h einem Volumen von etwa 1400 Bm<sup>3</sup>/h oder 0,39 Bm<sup>3</sup>/s.

- 25 Die mittlere Verweilzeit des das P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthaltenden Gases im Tauchrohr betrug damit 0,98 : 0,39 = 2,5 Sekunden. Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> hatte hexagonale Struktur und wies eine Reaktivität von 3,6°C/s auf.

30

#### Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde die entsprechend dem Beispiel 3 mit Kühlwasser beaufschlagte Anlage verwendet.

- 35 In der Brennkammer 1 wurden stündlich 100 l flüssiger gelber Phosphor mit einer aus 500 Nm<sup>3</sup> Luft und 200 Nm<sup>3</sup> Sauer-

stoff bestehenden trockenen Gasmischung verbrannt. Das dabei gebildete  $P_4O_{10}$  war in einer Gasmenge von  $700 - 153 = 547 \text{ Nm}^3$  enthalten.

Die Temperatur des das  $P_4O_{10}$  enthaltenden Gases betrug im  
5 Tauchrohr 7 an der Meßstelle T  $500^\circ\text{C}$  und am Ausgang des Tauchrohres  $310^\circ\text{C}$ ; die mittlere Temperatur im Tauchrohr betrug etwa  $405^\circ\text{C}$ .

Demgemäß entspricht das trockene Gasvolumen von  $547 \text{ Nm}^3/\text{h}$  einem Volumen von etwa  $1370 \text{ Bm}^3/\text{h}$  oder  $0,38 \text{ Bm}^3/\text{s}$ .

10 Die mittlere Verweilzeit des das  $P_4O_{10}$  enthaltenden Gases im Tauchrohr betrug damit  $0,98 : 0,38 = 2,6$  Sekunden. Das in der Kondensationskammer 8 abgeschiedene  $P_4O_{10}$  wies eine Reaktivität von  $1,8^\circ\text{C}/\text{s}$  auf.

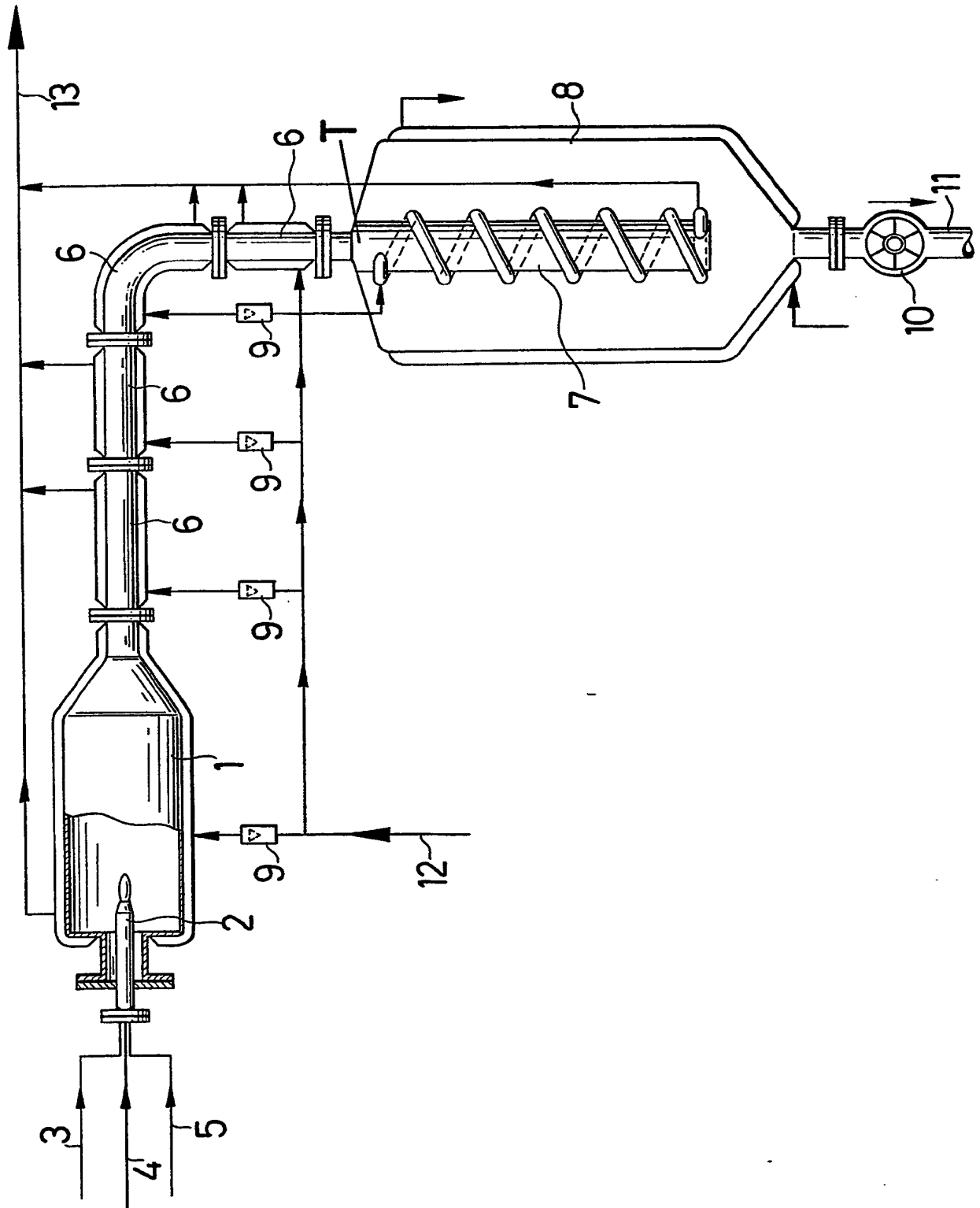
Nach einer Betriebszeit von 90 Stunden begann der Eingang  
15 des Tauchrohres 7 mit glasigem, orthorhombischem  $P_4O_{10}$  zuzuwachsen, was zu einem den Abbruch der Produktion erfordernden Druckanstieg in der Brennkammer 1 führte.

Verfahren zur Herstellung von Phosphorpentoxid  
mit verminderter Reaktivität

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hexagonalem Phosphorpentoxid mit verminderter Reaktivität durch Abscheidung aus einem in einer Verbrennungszone aus flüssigem gelbem Phosphor und trockenen sauerstoffhaltigen Gasen erhaltenen phosphorpentoxidhaltigen Gasstrom in einer der Verbrennungszone nachgeschalteten, mit einem wassergekühlten Tauchrohr versehenen Kondensationszone, dadurch gekennzeichnet, daß die sauerstoffhaltigen Gase aus einem Gemisch aus Luft und reinem Sauerstoff bestehen; daß der aus der Verbrennungszone abströmende phosphorpentoxidhaltige Gasstrom vor seinem Eintritt in die Kondensationszone eine durch ein Fluidat indirekt gekühlte Zwischenzone passiert; daß der Gasstrom im Tauchrohr eine mittlere Temperatur von 450 bis 600°C aufweist; und daß die Verweilzeit des Gasstromes im Tauchrohr 2 bis 5 Sekunden beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauerstoffhaltigen Gase ein Volumenverhältnis von Luft zu reinem Sauerstoff von (0,7 bis 7) : 1 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenzone durch strömendes Wasser indirekt gekühlt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser Temperaturen von 10 bis 30°C, vorzugsweise von 18 bis 25°C, aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenzone in mehrere Abschnitte unterteilt ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasstrom im Tauchrohr eine mittlere Temperatur von 470 bis 550°C aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des Gasstromes im Tauchrohr durch Verkleinern des Volumenverhältnisses von Luft zu reinem Sauerstoff bei den zur Verbrennung des gelben Phosphors verwendeten sauerstoffhaltigen Gasen vergrößert wird, und umgekehrt.







19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 242 678**  
**A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87105015.9

51

Int. Cl.4: C 01 B 25/12

22

Anmeldetag: 04.04.87

30

Priorität: 25.04.86 DE 3614041

71

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.10.87  
Patentblatt 87/44

84

Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

72

Erfinder: Kowalski, Werner, An Ginsterberg 7,  
D-5354 Weilerswist (DE)  
Erfinder: Dahmen, Theo, Von-Westerburg-Strasse 24,  
D-5040 Brühl (DE)  
Erfinder: Haas, Hans, Dr., Bünnagel Ring 17,  
D-5357 Swisttal (DE)  
Erfinder: Schimmel, Günther, Dr., Ehrenstrasse 16,  
D-5042 Erftstadt (DE)

88

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 01.02.89 Patentblatt 89/5

54

Verfahren zur Herstellung von Phosphorpentoxid mit verminderter Reaktivität.

57

Zur Herstellung von hexagonalem Phosphorpentoxid mit verminderter Reaktivität passiert der in einer Verbrennungszone aus flüssigem gelbem Phosphor und trockenen sauerstoffhaltigen Gasen (Gemisch aus Luft und reinem Sauerstoff) erhaltene phosphorpentoxidhaltige Gasstrom zunächst eine durch ein Fluidat indirekt gekühlte Zwischenzone. Danach tritt der Gasstrom in ein wassergekühltes Tauchrohr ein, welches von einer Kondensationszone umgeben ist. Der Gasstrom weist im Tauchrohr eine mittlere Temperatur von 450 bis 600 °C auf, während seine Verweilzeit darin 2 bis 5 Sekunden beträgt.

EP 0 242 678 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0242678

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 5015

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 000 698 (HOECHST) * Ansprüche 1-3; Figur 1 * & US - A - 4 219 538 (Kat. D,A) ---	1,3,5,7	C 01 B 25/12
P,A	EP-A-0 189 766 (HOECHST) & DE - A - 3 502 705 (Kat. D,P,A) ---		
A,D	US-A-3 077 382 (KLEIN et al.) ---		
A	US-A-2 988 426 (CROSS et al.) * Spalte 1, zeile 1 - Spalte 2, Zeile 59 * ---	1,5-7	
A	DE-C- 444 664 (WOLF) * Ansprüche 1-3 * ---	1,7	
A	DD-A- 222 268 (VEB AGROCHEMIE) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 01 B 25/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 25-10-1988	
		Prüfer KESTEN W.G.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (03.82 (P0403))